

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

平2-194839

⑮ Int. Cl.³
 B 01 J 23/66
 // C 07 D 301/10

識別記号 庁内整理番号
 Z 8017-4G
 7822-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)8月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 エチレンオキシド製造用銀触媒およびその製造方法

⑰ 特 願 平1-13202

⑱ 出 願 平1(1989)1月24日

⑲ 発 明 者 長 瀬 慎 一 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎製造所内
 ⑲ 発 明 者 田 辺 弘 彦 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎製造所内
 ⑲ 発 明 者 山 本 猛 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎製造所内
 ⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

エチレンオキシド製造用銀触媒
 およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体に完成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.001～0.05グラム当量重量のセシウムを担持したことを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒。

(2) α -アルミナ担体に対して担体1グラムあたりSiとして $3 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ g/g}$ 担体になるように非晶質シリカを含有させることを特徴とする請求項1記載のエチレンオキシド製造用銀触媒。

(3) α -アルミナ担体の見掛け孔率が45～70%の範囲である請求項1記載のエチレンオキシド製造用銀触媒。

(4) セシウムの担持量が完成触媒1キログラム当り0.009～0.03グラム当量重量である請求項1記載のエチレンオキシド製造用銀触媒。

(5) α -アルミナ担体にコロイド状シリカを含有する水溶液を含浸し、ついで加熱乾燥し、さらに焼成して得られた担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体に完成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.001～0.05グラム当量重量のセシウムを担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムとを多孔性無機質耐火性担体に析出した後、含有酸素濃度が3容量%以下の不活性ガス中で400～950℃の範囲で高温加熱処理することを経ることを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法。

(6) α -アルミナ担体に対して担体1グラムあたりS1として $3 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ g/g}$ 担体になるように非晶質シリカを含有させることを特徴とする請求項5記載のエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法。

(7) 見掛け孔率が45～70%の範囲である請求項5記載のエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法。

(8) セシウムの担持量が完成触媒1キログラム当たり0.009～0.03グラム当量重量である請求項5記載のエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに際して使用される銀触媒に関するものである。

触媒の添加剤として使用されることが記載されている。

米国特許第2238474号明細書には、水酸化ナトリウムはエチレンオキシド製造用銀触媒の活性度を向上させるが、水酸化カリウムは触媒作用に悪影響を及ぼすことが記載されている。

米国特許第2765283号明細書には、担体に銀を担持する前に触媒担体に塩化ナトリウムのごとき無機塩素化合物を1～2000ppm重量添加することにより触媒が改善される旨が記載されている。

米国特許第2799687号明細書には、20～16000ppm重量の塩化ナトリウム、塩化カリウムのごときハロゲン化合物は抑制剤として作用し、触媒の活性低下を起すことが記載されている。

特開昭50-90591号明細書には、担体中に不純物またはセメントとして存在するよりも過剰量であって促進作用を有する量の銅、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ニオブウム、タンタル、モリ

(従来 の 技 術)

工業的にエチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに際し使用される触媒には、その性能として高選択性、高活性、および触媒寿命の耐久性が要求される。

これらの要求に対し、その性能を改善する目的で触媒調製上今日迄種々検討がなされており担体、反応促進剤、銀化合物等の改良に多くの努力が払われてきた。担体に関する報告は多数提案されている。たとえば、特公昭42-1412号、特公昭43-13137号、特公昭45-21373号、特公昭45-22419号、特公昭45-11217号、特開昭56-89843号、米国特許第2766261号、米国特許第3172893号、米国特許第3664970号の各公報明細書などであるがその多くは、担体の細孔分布と比表面積に関するものである。

米国特許第2125333号明細書には、ナトリウムまたはカリウムはおよびその金属塩を含有するアルカリ金属塩はエチレンオキシド製造用銀

リブデン、タングステン、バナジウム、または好ましくはクロム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよび／またはさらに好ましくはバリウム、ならびに好ましくはさらに、アルカリ金属を含有するアルキレンオキシド製造用触媒を開示している。

特開昭52-151690号明細書には、比表面積0.05～10ml/gを有する多孔質の耐熱性担体に担持された銀を含有しさらに担体中の不純物もしくは結合剤としての存在量以外に、促進量のナトリウムとカリウム、ルビジウムおよびセシウムより成る群から選ばれた少なくとも1種の促進量の他のアルカリ金属とを含有するアルキレンオキシド製造用触媒を開示している。

特開昭54-79193号明細書には、担体上に先ず銀および場合によりナトリウムまたはリチウムを該当する塩の形で施し、常法により加熱し、そして後続の処理においてカリウム、ルビジウムおよびセシウムのアルカリ金属の塩をアミンおよび／またはアンモニアと共に施すことによりアル

キレンオキシド製造用触媒が得られることを開示している。

特開昭55-145677号明細書には、酸化反応触媒としてアルミナ、シリカおよびチタニアの合計含有量が99重量%以上であり、周期率表のVa、VIa、VIIa、VIIIbおよびIIbの各族の金属の含有量が金属酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpKaが+4.8のメチルレッドにより酸性いろを呈しない非酸性担体に銀および必要に応じてさらにアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分を担持してなる銀触媒を開示している。

特開昭56-105750号明細書には、ナトリウム成分が0.07重量%以下、比表面積が1~5ml/gの α -アルミナ主成分担体を、完成触媒に対し5~25重量%担持率となる如き分解性銀溶液に、完成触媒1キログラムあたり0.001~0.05グラム当量のアルカリ金属とホウ素の錯合物、アルカリ金属とモリブデンの錯合物および/またはアルカリ金属とタングステンの錯合

物を含む溶液で含浸処理をおこない、加熱し還元または熱分解して製造されたエチレンオキシド製造用銀触媒を開示している。

特開昭57-107241号明細書には銀の他にカチオン成分としてナトリウム(Na)およびアニオン成分として塩素(Cl)を少なくとも含有し、かつCl/Naの原子比が1未満となるような割合で加えられているエチレンオキシド製造用銀触媒を開示している。

特開昭57-140654号明細書には銀の他にカチオン成分としてナトリウムおよびセシウムを、アニオン成分として塩素を少なくとも含有するエチレンオキシド製造用銀触媒を開示している。

特開昭57-171435号明細書には、ナトリウム成分が0.07重量%以下、比表面積が0.5~5ml/gの α -アルミナ担体に完成触媒に対し5~25重量%担持された金属銀粒子と、担体中の存在量以外に完成触媒1キログラムあたり0.001~0.05グラム当量を担持されたアルカリ金属またはアルカリ金属の化合物の少なくとも

1種とを含有するエチレンオキシド製造用銀触媒を開示している。

特開昭63-116743号明細書には、触媒成分として銀の他にカチオン成分として少なくともナトリウム、カリウム、ルビジウム及び/又はセシウムを含み、かつ担体が主として α -アルミナよりなりその表面積が0.6~2ml/g、吸水率が20~50%、シリカ含量0.5~12重量%、かつ表面積当りのシリカ含量(重量%/ml/g)が0.5~12、好ましくは1~8であって、ナトリウム含量が0.08~2重量%であるエチレンオキシド製造用銀触媒を開示している。

以上のように数多く出されているが、その多くは限定された範囲内のアルカリ金属を銀触媒に添加することにより触媒性能を向上させているものである。しかしながらこれらの触媒は初期の触媒性能は良好であるがその後の触媒寿命の点で問題がある。

【発明が解決しようとする問題点】

エチレンオキシド製造用銀触媒の担体についてまだ不明な点も多く改良すべき問題が数多く存在する。たとえば、担体を構成する成分、担体の比表面積、細孔径、細孔分布、細孔容積、気孔率、粒径、形状等の物理的性質、また、 α -アルミナ、シリコンカーバイド、シリカ、ジルコニア等の担体材料の持つ化学的性質等の最適化への改良が挙げられる。

したがって、本発明の目的は、高選択性、高活性、および触媒寿命の耐久性の各性能を合せもった新規なエチレンオキシド製造用銀触媒を提供することにある。

本発明の他の目的は、比表面積が0.75~5ml/g、見掛け気孔率45~70%よりなる α -アルミナ担体を用いて触媒寿命を向上した新規なエチレンオキシド製造用銀触媒を提供することにある。

本発明者等はエチレンオキシド製造用銀触媒に用いる好適な担体を構成する成分および担体の比表面積に関する研究を行なった結果、従来分野

の工業的規模で用いられている銀触媒に使用される担体の中で担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体を用いた場合、これまでになく、高選択性でしかも高選択性を長期に渡って維持できる触媒が得られることを見出して本発明を完成した。

【問題点を解決するための手段】

本発明は担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体に完成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.001～0.05グラム当量重量のセシウムを担持したことを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒、および α -アルミナ担体にコロイド状シリカを含有する水溶液を含浸し、ついで加熱乾燥し、さらに焼成して得られた担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体に完成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.001

ナ担体に析出した後、含有酸素濃度が3容量%以下の不活性ガス中で400～950℃の範囲で高温加熱処理して得られた触媒はこれまでになく高活、高選択性、耐久性の触媒が得られることを見出したものである。

エチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造する際に用いられる触媒は銀触媒であり、そのほとんどが担体を使用した担持触媒であることは言うまでもないことである。また、用いられる担体が多孔性粒状耐火物であることも周知である。

しかしながら、単に多孔性粒状耐火物担体と言っても千差万別で担体の比表面積、細孔分布、細孔容積、粒径、形状等の物理的性質及び担体を構成する材質、例えば α -アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド、ジルコニア、粘土等のもつ化学的性質等、これらの物理的および化学的性質が触媒の性能に及ぼす影響は大きい。

したがってどのような性質の担体を選ぶかは、当業者にとって大きな問題である。

～0.05グラム当量重量のセシウムを担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムとを多孔性無機質耐火性担体に析出した後、含有酸素濃度が3容量%以下の不活性ガス中で400～950℃の範囲で高温加熱処理することを中心とするエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法に関するものである。

エチレンオキシド製造用銀触媒に用いる好適な担体に関する研究によれば、従来技術で一般的に工業的規模において用いられている担体よりも比表面積が0.75～5 m^2/g 、見掛け気孔率45～70%よりなる担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体を用いた場合、触媒にしたときの選択率の低さのゆえに当該分野の工業的規模において一般的に用いられることのなかった比較的高比表面積の担体をも有効に使用でき、これと特に反応促進剤としてセシウムおよび/またはセシウム化合物を担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムおよび/またはセシウム化合物とを α -アルミ

担体の物性の中でも比表面積は細孔径にも関係し、触媒性能に与える影響は大きく大いに留意しなければならない。即ち、活性、耐久性の面から考えると触媒比表面積は大きい方が良く、その為には担体比表面積は大きい方が望ましいが担体比表面積を大きくする為には担体材料のアルミナ粒子は小さいものを選ぶ必要がある。そのことは必然的に小さな細孔径の形成を意味する。このことはガスの拡散滞留、反応熱の除去という点から考えると不利になる。また担体表面の露出面積が増大することからも不利である。これ等のことはいずれも選択率の低下につながる。このような事実から、必ずしも比表面積は大きい方が良いとばかりは言えず自ずと制限が出てくる。これ迄の工業的規模に採用されている大部分の担体の比表面積は1 m^2/g 以下であり、さらには0.5 m^2/g 以下である。例外的には1 m^2/g 以上の担体を使った例もあるが、低表面積のものより選択率は低い。

我々は、これ等の欠点を無くすべく検討した結果0.75 m^2/g 以上の大きな比表面積の担体を

用いても選択率の低下を招くことなく、さらに向上させかつ高活性、耐久性を維持、促進させる方法を見つけた。それは簡単には担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非品質シリカで被覆された α -アルミナ担体により達成される。このことは、特に 0.75 ml/g 以上の高比表面積担体に有効で、また増量されたセシウム化合物添加触媒に有効である。このような物性面からの不利益が担体の化学的性質特に担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非品質シリカで被覆された α -アルミナ担体の使用によって改善されることは驚くべきことである。なお、本明細書における比表面積はBrunauer-Emmett-Teller(以下、BETという)法により測定される値である。

本発明によれば担体の外表面上および担体の気孔の表面上は触媒性能に微妙に影響し、特に従来当分野で通常使われている比表面積 0.5 ml/g 以下の担体ではその悪い影響は、比表面積が小さくなる程小さいが、 0.5 ml/g 以上になるとだ

び／またはセシウム化合物とを多孔性無機質耐火性担体に折出した後、含有酸素濃度が3容量%以下の不活性ガス中で $400 \sim 950^\circ\text{C}$ の範囲で高温加熱処理することにより、高温処理しない触媒と比較し、選択率の向上が約2%であること、さらにまた文献に、アルミナやシリカへの金属イオンの吸着がpHに強く依存することが記載されていること等、これ等のことを考慮に入れると、担体の外表面上および担体の気孔の表面上の非品質シリカの存在は銀およびセシウム含有溶液を担体へ含浸する際に、担体内のpH分布との関係から、銀あるいはそれ以上にセシウムの折出分布に強い影響を与えることが考えられる。そのことが触媒性能に関係してくると思える。

本発明の好適なセシウムおよび／またはセシウム化合物の添加量の範囲は、完成触媒1キログラム当たり $0.001 \sim 0.05$ グラム当量重量、好ましくは $0.001 \sim 0.03$ グラム当量重量であり、特に好ましくは 0.008 グラム当量重量を越えかつ 0.03 グラム当量重量以下である。

んだん大きくなり 0.75 ml/g 以上になるとその影響は顕著になる。ところがこれまで選択率が低くなるゆえに使われなかった比表面積 0.75 ml/g 以上の担体、すなわち比表面積が $0.75 \sim 5 \text{ ml/g}$ 、見掛け孔率 $45 \sim 70\%$ 、 $50 \sim 100 \mu$ のアルミナ2次粒子を使用した α -アルミナ担体が本発明においては使用可能になるばかりでなく、さらには活性、選択性において優位にさえることを見いだされた。そのことは後述の実施例でも解る様に、同じ 0.89 ml/g ぐらいの比表面積の担体でも担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非品質シリカで被覆された α -アルミナ担体では他の物性が多少関係あるにしても、セシウムを添加した触媒にした時の触媒の寿命に性能の差が出ることは驚くべきことである。このことがどういう作用によるか、我々には正確には分らない。ただ担体の外表面上および担体の気孔の表面上に一定の範囲で非品質シリカの存在することが良いということ、またセシウムを担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムおよ

本発明の α -アルミナ担体の比表面積としては比表面積が $0.75 \sim 5 \text{ ml/g}$ の範囲、さらに好ましくは $0.8 \sim 2 \text{ ml/g}$ のものが有効である。 5 ml/g を越えるものは実質的に良いものは得られておらず実質的でない。さらにまた α -アルミナ、ナトリウム成分(主に Na_2O)以外の担体成分は当分野で慣用の担体に含まれる程度の成分および量が好ましい。

本発明の α -アルミナ担体の見かけの気孔率は $45 \sim 70\%$ 、特に $50 \sim 60\%$ が好ましい。

本発明の α -アルミナ担体の比気孔容積は $0.1 \sim 0.8 \text{ cc/g}$ 、特に $0.2 \sim 0.5 \text{ cc/g}$ が好ましい。

本発明の α -アルミナ担体は粒径 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の α -アルミナ主成分、好ましくは90重量%以上が α -アルミナ成分であり、 $50 \sim 100 \mu$ のアルミナ2次粒子である α -アルミナ担体が使用できる。なお、本発明で使用される担体は球、ペレット、リング等の粒状の耐火性担体であり、その平均相当直径は $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に担体を構成する

成分、担体の比表面積は触媒性能に大きく関係し、触媒製造時、銀とセシウムおよび／またはセシウム化合物の担持工程において均一なる担持の容易な担体の形状を選ぶことが選択性に優れた触媒を得ることになる。

また α -アルミナ担体としては、例えば好ましくはBET比表面積 $0.8 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、見掛け孔率 $50 \sim 60\%$ 、細孔容積 $0.2 \sim 0.5 \text{ cc/g}$ 、粒径 $3 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ の α -アルミナ主成分、好ましくは90重量%以上が α -アルミナ成分である α -アルミナ担体に、粒径 $5 \sim 50$ ミリクロンのコロイド状シリカを担体含水量分の水に分散した液を含浸し、加熱濃縮乾燥後、 $700 \sim 1500^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間焼成し、得られた担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体が好適である。

本発明の α -アルミナ担体は α -アルミナ担体に対して、担体1グラムあたりSiとして $3 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ g/g}$ 担体、特に $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/g}$ 担体になるように非晶質シリカ

および／またはセシウム化合物とを多孔性無機質耐火性担体に担持せしめた後、最終的に、含有酸素濃度が3容量%以下の不活性ガス中で $400 \sim 950^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で高温加熱処理して得られるエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法等を採用することができる。

本発明の銀触媒の銀は触媒に対し $5 \sim 25$ 重量%好ましくは $5 \sim 20$ 重量%を微粒状に担体内外表面上に析出させることができる。セシウムまたはセシウム化合物を水溶液あるいはアルコール性溶液の形で完成触媒1キログラムあたり $0.001 \sim 0.05$ グラム当量、特に 0.003 グラム当量を越え、かつ、 0.03 グラム当量以下の範囲内を銀溶液に加えて銀と同時に析出させるか、または銀の析出前の担体または銀担持後の担体に析出させることができる。

本発明の銀触媒を使用してエチレンを分子状酸素により酸化して酸化エチレンを製造する方法において採用できる反応条件は、これまで当分野で知られている全ての条件が採用できるが、工業的

を含有させることが好適である。

触媒の調製法は、分解性銀塩の水溶液域いは有機溶媒溶液、例えば硝酸銀水溶液、無機、有機酸銀のアンモニア錯体、域いは有機酸銀のアミン錯体、乳酸銀水溶液等を前記のごとき担体中含浸する方法が採用される。セシウムおよび／またはセシウム化合物は担体に先に析出させておいてもよく、また銀溶液に加えておいて銀と同時に担体に析出させても良く、または銀の分解還元過程とそれに続く分解除去過程の後、銀を担持した担体に析出させても良い。ついでこの含浸担体を加熱し、分解性銀塩を分解あるいは還元し続いて分解物を加熱ガスにより分解除去する方法が採用できる。

本発明の α -アルミナ担体を用いた銀触媒の調製方法としてはたとえばエチレンを分子状酸素により気相接触酸化してエチレンオキシドを製造する際に使用する銀触媒において、本発明の α -アルミナ担体を使用し、これに有機酸銀のアミン錯体等の分解性銀溶液を含浸後 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ に加熱し、還元、あるいは熱分解し、銀とセシウム

製造規模における一般的な条件、すなわち原料ガス組成としてエチレン $0.5 \sim 40$ 容量%、酸素 $3 \sim 10$ 容量%、炭酸ガス $5 \sim 30$ 容量%、残部が窒素、アルゴン、水蒸気等の不活性ガスおよびメタン、エタン等の低級炭化水素類さらにまた反応抑制剤としての二塩化エチレン、塩化ジフェニル等のハロゲン化物、空間速度 $1000 \sim 30000 \text{ hr}^{-1}$ (STP)、圧力 $2 \sim 40 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 等が好適に採用できる。

以下さらに具体的にするために実施例および比較例をあげて詳細に説明するが、本発明はその主旨に反しない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例および比較例に記載する変化率および選択率は次式により算出されたものである。

変化率(%) =

$$\frac{\text{反応したエチレンのモル数}}{\text{原料ガス中のエチレンのモル数}} \times 100$$

選択率(%) =

$$\frac{\text{エチレンオキシドに変化したエチレンのモル数}}{\text{反応したエチレンのモル数}} \times 100$$

[担体Aの製造方法]

BET比表面積0.89 m²/g、見掛け孔率52.8%、比気孔容積0.28 cc/g、
Al₂O₃ (98.9重量%)担体(ノートン社製担体SA-5102)に、粒径2~50ミクロンのコロイド状シリカを担体含水量分の水に分散した液を含浸し、加熱濃縮乾燥後、1000℃で4時間焼成し、得られたBET比表面積0.89 m²/g、見掛け孔率52.8%、細孔容積0.28 cc/g、Al₂O₃ (98.4重量%)の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆されたα-アルミナ担体を担体Aとした。

担体Aに担持した非晶質シリカ量は以下の方法による測定によれば、 5×10^{-3} Si g/g 担体であった。

この触媒を外部から不活性ガスを導入できるステンレス製密閉容器に充填し、窒素ガスを送り込みながら電気炉中で触媒層温度600℃で3時間の高温加熱処理して完成触媒とした。

得られた完成触媒中の全セシウムの量は 1.1×10^{-3} グラム当量重量/Kg触媒であった。

[完成触媒中の全セシウムの量の測定方法]

サンプルの約20gを粉末にし、(20Kg/cm²)で圧縮してテストシートにした；セシウム濃度既知の触媒を同様に処理し、標準とした；テストシートを、蛍光X線分光分析装置で標準サンプルの記録データにより得られた計算グラフを使って評価した。その結果0.15重量%のセシウムが測定された。この量は 1.1×10^{-3} グラム当量重量/Kg触媒と計算された。

得られた完成触媒を内径25mm、管長1100mmの外部が加熱型の二重管式ステンレス製反応器に充填し、該充填層に、エチレン20容量%、酸素7容量%、炭酸ガス7容量%、残余がメタン、

「得られた担体Aの担体の外表面上および担体の気孔の表面上の非晶質シリカの量の測定方法」

10gの担体を8~10メッシュにくだき20ml 46重量%フッ化水素酸水溶液に1時間浸した後、尹過を行ない溶液中のSiイオンを原子吸光分析器で測定して求めた。

実施例1

修酸銀830gを水200mℓと泥状にし、これにエタノールアミン700mℓを加え、よく攪拌し、溶解させ、さらに水100mℓを加えよく攪拌後、これに14.2gの硝酸セシウムを水200mℓに溶解した液を加えて攪拌し、含浸溶液を調製した。

この含浸溶液を予め約100℃に加熱したα-アルミナ担体Aの4000mℓに含浸後、加熱濃縮乾燥し、さらに、空気浴中で120℃で3時間加熱した後、空気気流中で48時間280℃で賦活化した。

窒素、アルゴン、エタンからなり、さらに二塩化エチレン100nからなる混合ガスを導入し、反応圧力24Kg/cm²G、空間速度5500Hr⁻¹、熱媒温度230℃まで昇温し反応を行った。その10日後の結果および1年後の結果を表-1に示す。

実施例2

実施例1において高温加熱処理を表-1に示す条件にした以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表-1に示す。

実施例3~4

実施例1において担体として表-1に示す担体を用いる以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表-1に示す。

比較例 1 ~ 2

実施例 1 において高温加熱処理を表-1 に示す条件にした以外は実施例 1 と同様な方法で行なった。その 10 日後の結果を表-1 に示す。

示す量、また高温処理を行わない以外は実施例 1 と同様な方法で行なった。その 10 日後の結果および 1 年後の結果を表-1 に示す。

比較例 3

実施例 1 において担体としてノートン社製担体 SA-5102 をそのまま用いる以外は実施例 1 と同様な方法で行なった。その 10 日後の結果を表-1 に示す。

比較例 4

実施例 1 において担体としてノートン社製担体 SA-5102 をそのまま用い、含有セシウム量を表-1 に示す量、また高温処理を行わない以外は実施例 1 と同様な方法で行なった。その 10 日後の結果および 1 年後の結果を表-1 に示す。

比較例 5

実施例 1 において、含有セシウム量を表-1 に

表 — 1

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
《担体物性》									
比表面積 (m ² /g)	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
見掛け孔率 (%)	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8
比気孔容積 (cc/g)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
《組 成》									
Al ₂ O ₃ (重量%)	98.4	98.4	98.9	89.9	98.4	98.4	98.9	98.9	98.4
担体表面の非晶質シリカの量 (Si g/g担体)	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻¹	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	1.5×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻³
完成触媒中の担体持率 (重量%)	9	9	9	9	9	9	9	9	9
完成触媒中のセシウム量 (グラム当量重量/Kg触媒)	11×10 ⁻³	22×10 ⁻³	11×10 ⁻³	11×10 ⁻³	11×10 ⁻³	11×10 ⁻³	11×10 ⁻³	3×10 ⁻³	3×10 ⁻³
高温加熱処理温度 (°C)	600	700	600	600	—	300	600	—	—
高温加熱処理時間 (時間)	3	3	3	3	—	3	3	—	—
《反応条件》 (10日後)									
反応温度 (°C)	233	233	233	233	反応せず	反応せず	反応せず	230	230
変化率 (%)	10	10	10	10				10	10
選択率 (%)	81	81	80.5	80.5				78.5	79.0
(1年後)									
反応温度 (°C)	235	235	235	235	—	—	—	235	235
変化率 (%)	10	10	10	10				10	10
選択率 (%)	80.5	80.5	79.8	80.0				76.5	77.0

【発明の効果】

本発明は担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆された α -アルミナ担体に完成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.001～0.05グラム当量重量のセシウムを担持したことにより高選択性および高活性を長期間に渡って維持できる効果をもった新規なエチレンオキシド製造用銀触媒が得られるものである。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社